

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10219200 A**

(43) Date of publication of application: **18.08.98**

(51) Int. Cl. **C09J 7/00**
C09J 5/00

(21) Application number: **09021290**

(71) Applicant: **SEKISUI CHEM CO LTD**

(22) Date of filing: **04.02.97**

(72) Inventor: **FUKUI KOJI**

(54) CURABLE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET AND METHOD FOR JOINING MEMBER

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a pressure-sensitive adhesive sheet which has sufficient initial tack in a normal state, can be easily cured by irradiation with light, does not need severe conditions, such as high-temperature and high-pressure pressing, in sticking, by blending a pressure-sensitive adhesive polymer, an epoxy compound, a vinyl ether compound and a photoinduced cationic polymerization initiator.

SOLUTION: A pressure-sensitive adhesive polymer, preferably comprising an acrylic polymer, is blended with an epoxy compound, a vinyl ether compound and a photoinduced cationic polymerization initiator, preferably comprising a photosensitive onium salt compound. The amounts of the epoxy compound, vinyl ether compound

and photoinduced cationic polymerization initiator respectively blended are preferably 30-70 pts.wt., 1-30 pts.wt. and 0.01-10 pts.wt. The joining of a member by using this pressure-sensitive adhesive sheet is performed by irradiating the sheet with light to cure it before or after joining the member to an adherent through the sheet.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-219200

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月18日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 9 J 7/00
5/00

識別記号

F I

C 0 9 J 7/00
5/00

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-21290

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月4日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 堀井 弘司

京都市南区上鳥羽上臈子町2-2 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 硬化型粘接着シート及び部材の接合方法

(57) 【要約】

【課題】 常態で十分な粘着性を有し、光を照射することにより強固な接着硬化物を与えることができ、さらに光照射後、貼付に至るまでの時間を十分な長さの時間とし得る硬化型粘接着シートを得る。

【解決手段】 粘着性ポリマー、エポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル系化合物、及び光カチオン重合開始剤を含むことを特徴とする硬化型粘接着シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粘着性ポリマーと、エポキシ基を有する化合物と、ビニルエーテル系化合物と、光カチオン重合開始剤とを含むことを特徴とする硬化型粘接着シート。

【請求項2】 前記粘着性ポリマーがアクリル系ポリマーであり、前記光カチオン重合開始剤が感光性オニウム塩化合物である、請求項1に記載の硬化型粘接着シート。

【請求項3】 請求項1または2に記載の硬化型粘接着シートを介して接合部材同士を貼り合わせるに際し、硬化型粘接着シートに光を照射することを特徴とする部材の接合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、常態では粘着性を有し、貼付後に硬化し得る硬化型粘接着シート及び部材の接合方法に関し、より詳細には、貼り合わせ時もしくは接合初期には仮固定し得る粘着力及び凝集力を有し、光の照射により接着硬化する硬化型粘接着シート及び該硬化型粘接着シートを用いた部材の接合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アクリル系粘着剤は、耐熱性、耐候性、耐油性などに優れているため、粘着テープなどの各種粘着加工製品に広く用いられている。もっとも、アクリル系粘着剤では、感圧性接着力を発現させるために、その物理的特性として弾性率を低く抑えるように設計されている。従って、接着剤のような高い接着強度を発現させることが困難であり、車両用鋼板、住宅・建築用構造部材、匡体部材の接合などのように、高い接合強度が求められる用途に用いることはできなかった。

【0003】そこで、簡便な作業性と、接着剤なみの硬度な接合強度や被膜強度を併せ持ち、かつ揮発分を含有していないため安全性に優れている粘接着剤が提案されている。例えば、特開平2-272076号公報には、アクリレートモノマーとエポキシ樹脂とを含む光重合性組成物からなる感圧熱硬化性接着剤を用いた接着テープが開示されている。ここでは、光重合性組成物の内、アクリレートモノマーのみが重合されて粘着テープとされ、貼付後に加熱することによりエポキシ樹脂が硬化され、接着強度が高められるとされている。

【0004】しかしながら、特開平2-272076号公報に記載の方法では、エポキシ樹脂の硬化に熱を利用しているため、耐熱性に劣る材料を被着体として用いることができず、被着体の材質が制限されるという問題があった。

【0005】他方、特表平5-506465号公報には、アクリレートモノマーのような光ラジカル重合成分と、エポキシ化合物のような光カチオン重合成分と、有機金属錯塩重合開始剤を含む組成よりなる感圧性接着剤が開示されている。この感圧性接着剤は、粘着力を高め

るために提案されているものであり、該感圧性接着剤の製造段階において、光ラジカル重合及び光カチオン重合の何れもが進行し、これらの重合反応は感圧性接着剤をシート状などに成形した際に完了している。すなわち、得られた感圧性接着シートは、予め十分な強度を有するように構成されている。従って、被着体に接合するに際し、十分な粘着力は期待し得るものの、熱や光などの外部刺激を加えたとしても、もはや、それ以上接着強度の向上は望めなかった。

10 【0006】また、エポキシ樹脂系接着剤は、耐クリープ性、耐光性、耐水性、耐熱性、耐薬品性などに優れていること、接着強度が高いこと、並びに金属、プラスチック、ガラスなどの広範な材料を接着し得ることにより、様々な接合部材の貼付に広く用いられている。

【0007】しかしながら、エポキシ樹脂系接着剤は、一般に液状の形態で用いられるため、塗布時に塗布ムラが生じたり、過剰塗布によるシミ出しにより接合端面の美観を損なったり、一度塗布した面に再度塗布し直すことができなかったりするという問題があった。また、エポキシ樹脂系接着剤は、主として2液型の接着剤として構成されており、主剤と硬化剤との混合比が限定されるため、使用に際して混合割合に注意を払わねばならず、混合割合の誤りにより目的とする接着強度を発現させることができないこともあった。

【0008】そこで、エポキシ樹脂系接着剤をシート状またはフィルム状に成形してなるシート状エポキシ接着剤が提案されている（特開昭60-173076号公報）。しかしながら、シート状エポキシ接着剤は、常態において弾性率が高く、初期粘着率が低い。従って、シート状エポキシ接着剤は仮止め性を有せず、接合時の作業性が十分でないという問題があった。また、被着体に対する密着性が十分でないため、被着体に貼付するに際し、高温や高圧プレスのような過酷な条件で接着しなければならず、このような加工条件に耐性を有しない被着体に適用することができなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、常態では十分な初期粘着力を有し、光を照射することにより容易に硬化させることができ、さらに耐熱性が十分でない部材の接着に好適に用いることができると共に、貼付時に高温や高圧プレスのような過酷な条件を必要としない、硬化型粘接着シート及び部材の接合方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】未だ公知ではないが、本願発明者らは、先に、耐熱性が十分でない部材の接合に用いることができ、かつ高温・高圧プレスのような過酷な接着条件を必要とせず、用い得る硬化型粘接着シートとして、アクリル系ポリマーと、エポキシ基を有する化合物と、光を照射されてエポキシ基の開環を誘発する化

化合物とを含む硬化型粘接着シートを提案した。この硬化型粘接着シートでは、光の照射により、エポキシ基を有する化合物が硬化されるため、硬化型粘接着シートを被着体に貼付する前、あるいは貼付後に光を照射するだけで被着体に硬化型粘接着シートを強固に接合することができ、被着体の耐熱性も問題とならない。加えて、アクリル系ポリマーにより十分な初期粘着力を有するため、被着体に貼付する際の粘着性も高められている。

【0011】しかしながら、上記硬化型粘接着シートに光を照射した場合、硬化反応が光の照射と同時に進行し、比較的短時間で硬化型粘接着シートの弾性率が高まり、被着体に対する密着性が低下することがあった。従って、光照射後、速やかに、硬化型粘接着シートを用いて被着体同士を接合しなければ、十分な接合強度を得られないことがあった。

【0012】本発明は、上記のような問題をさらに解決すべくなされたものであり、請求項1に記載の発明は、粘着性ポリマーと、エポキシ基を有する化合物と、ビニルエーテル系化合物と、光カチオン重合開始剤とを含むことを特徴とする硬化型粘接着シートである。

【0013】また、請求項2に記載の発明は、前記粘着性ポリマーがアクリル系ポリマーであり、前記光カチオン重合開始剤が感光性オニウム塩化合物であることを特徴とする。

【0014】請求項3に記載の発明は、請求項1または2に記載の硬化型粘接着シートを介して接合部材同士を貼り合わせるに際し、硬化型粘接着シートに光を照射することを特徴とする部材の接合方法である。

【0015】以下、本発明の詳細を説明する。

粘着性ポリマー

本発明に係る硬化型粘接着シートに用いられる上記粘着性ポリマーについては、粘接着シートが常態で粘着性を有するように構成するために配合されており、この粘着性ポリマーについては、粘着性を与え得る限り、特に限定されるものではない。粘着性ポリマーとして用い得る材料としては、例えば、アクリル系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、シリコン、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリビニルエーテル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリイソブチレンなどを挙げることができる。またこれらに基づく共重合体を用いることもできる。

【0016】上記粘着性ポリマーの分子量についても、特に制限を受けるものではないが、分子量は大きい方が好ましく、重量平均分子量20万～500万程度のものが好ましい。重量平均分子量が20万未満の場合には、硬化型粘接着シートの凝集力が不足し、貼付時に糸引きを生じ、剥離することがあり、重量平均分子量が500万を超えると、粘着性ポリマーとエポキシ基を有する化合物とを含む組成物の粘度が高くなり、シート成形できないことがある。

【0017】上記粘着性ポリマーの構造についても、例えば、単体重合体構造、ランダム共重合体構造、ブロック共重合体構造、交互共重合体構造、立体規則性構造、多分岐構造、星形構造、樹状構造、ラダー構造、環状構造、ヘリックス構造など任意であり、特に限定されるものではない。

【0018】上記粘着性ポリマーの中でも、優れた初期粘着力を発揮するために粘着剤の主成分として慣用されており、かつ粘着物性の制御が容易であるため、請求項2に記載のようにアクリル系ポリマーを用いることが好ましい。

【0019】上記アクリル系ポリマーの構造についても特に限定されず、上述した粘着性ポリマーについて例示した種々の構造のものを用いることができる。アクリル系ポリマーのより好ましい例としては、(メタ)アクリロイル基を有する化合物と、これに共重合可能な共重合性モノマーとを共重合してなる共重合体が挙げられる。

【0020】上記(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

【0021】上記共重合性モノマーとしては、上記(メタ)アクリロイル基を有する化合物と共重合可能な不飽和結合を有する化合物であれば特に限定されないが、硬化型粘接着シートに含まれるエポキシ基とは非反応性であるビニルモノマーが、硬化型粘接着シートの貯蔵安定性を高め得る点から好ましい。

【0022】上記のような観点から、アクリル酸、メタクリル酸のようなカルボキシル基含有ビニルモノマーや酸無水骨格を有する無水マレイン酸などのビニルモノマーを用いることは好ましくはない。

【0023】上記ビニルモノマーの例としては、(メタ)アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルモルフォリン、N-ビニルカプロラクトン、N-ビニルピペリジン、スチレン、インデン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、ジビニルベンゼン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、安息香酸ビニル、珪皮酸ビニルなどを挙げることができる。

【0024】より好ましくは、上記粘着性ポリマーとし

て、アクリル系モノマーを含有する光重合性組成物を光ラジカル重合させて得られたアクリル系ポリマーが用いられる。この場合には、光重合性組成物に、光を照射することにより光ラジカル重合でアクリル系ポリマーが得られる。従って、エポキシ基を有する樹脂、ビニルエーテル系化合物及び光カチオン重合開始剤と共に、上記アクリル系モノマー及び光ラジカル重合開始剤を光重合性組成物中に含有させておけば、光を照射することにより、容易に本発明に係る硬化型粘接着シートを得ることができる。

【0025】エポキシ基を有する化合物

本発明の硬化型粘接着シートにおいて用いられる上記エポキシ基を有する化合物は、光が照射された場合にエポキシ基の開環反応を誘発する化合物の作用により、開環重合し、硬化型粘接着シートを硬化させるために用いられている。

【0026】上記エポキシ基を有する化合物としては、エポキシ基を含有するものであれば特に限定されない。例えば、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式脂肪族エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂や、グリシジルエステル系化合物等、グリシジルアミン系化合物が挙げられる。

【0027】ビニルエーテル系化合物

ビニルエーテル系化合物としては、例えば、n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、tert-アミルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、安息香酸(4-ビニロキシ)ブチル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ブタン-1, 4-ジオール-ジビニルエーテル、ヘキサン-1, 6-ジオール-ジビニルエーテル、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール-ジビニルエーテル、イソフタル酸ジ(4-ビニロキシ)ブチル、グルタル酸ジ(4-ビニロキシ)ブチル、コハク酸ジ(4-ビニロキシ)ブチルトリメチロールプロパントリビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール-モノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、3-アミノプロピルビニルエーテル、2-(N, N-ジエチルアミノ)エチルビニルエーテル、ウレタンビニルエーテル、ポリエステルビニルエーテル等を挙げることができるが、特に限定されるもの

ではない。

【0028】光カチオン重合開始剤

本発明に係る硬化型粘接着シートでは、光の照射により、エポキシ基を開環重合させて硬化を進行させるために、上記光カチオン重合開始剤が用いられる。

【0029】光カチオン重合開始剤については、光の照射によりエポキシ基を開環重合させ得る限り特に限定されるものではないが、例えば、感光性オニウム塩類や有機金属錯体類などを用いることができる。

10 【0030】好ましくは、上記光カチオン重合開始剤として、感光性オニウム塩化合物が用いられる。すなわち、硬化反応を進行させるために照射される光としては、エネルギー強度が高く、エポキシ基の開環を速やかに進行させる300nm以上の波長の紫外線が好適に用いられるが、このような波長の紫外線の照射により活性化される化合物として、上記感光性オニウム塩化合物が好適に用いられる。

【0031】また、例えば、アクリル系ポリマーのような粘着性ポリマーを、光重合性組成物に光を照射して光ラジカル重合により形成する場合には、前述のように、20 360nm以上の波長の光が用いられる。この場合には、硬化型粘接着シートの使用に際して硬化させるために照射される光は、360nm未満の波長とする必要があるが、上記感光性オニウム塩化合物は、360nm未満の波長の光の照射により活性化されるので好適に用い得る。

【0032】さらに、上記オニウム塩化合物は熱に対して安定であるため、光照射前の硬化型粘接着シートの貯蔵安定性を高める得る上でも有利であり、しかも成長末端の構造は常温で反応するほど活性であり、かつ停止反応である失活もないため、光照射後及び貼り合わせ後の硬化反応が常温で確実に進行し得る。

【0033】上記オニウム塩化合物としては、具体的には、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、ビリジニウム塩などを挙げることができる。より具体的には、例えば、オプトマーSP-150(旭電化工業社製)、オプトマーSP-170(旭電化工業社製)、UVE-1014(ゼネラルエレクトロニクス社製)、CD-1012(サートマー社製)、サンエイDSI-60L(三新化学工業社製)、サンエイDSL-80L(三新化学工業社製)、サンエイDSI-100L(三新化学工業社製)、CI-2064(日本曹達社製)、CI-2639(日本曹達社製)、CI-2624(日本曹達社製)、CI-2481(日本曹達社製)などの市販の化合物を用いることができる。

【0034】上記光照射に用いられるランプとしては、800nm以下に発光分布を有する限り任意のランプを用い得るが、前述の光ラジカル重合によりアクリル系ポリマーを得ている場合には、好ましくは、波長360nm

m以下に発光分布を有するものが用いられ、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプなどを用いることができる。この場合、表層だけの硬化を防止し、内部硬化を実現するには、320nm以下の光をカットして照射してもよい。

【0035】配合割合

本発明に係る硬化型粘接着シートにおいて、上述したエポキシ基を有する化合物と、上記ビニルエーテル系化合物と、光カチオン重合開始剤の配合割合については、好ましくは、エポキシ基を含有する化合物を30～70重量部、ビニルエーテル系化合物1～30重量部及び光カチオン重合開始剤0.01～10重量部である。

【0036】エポキシ基含有化合物の配合割合が30重量部未満の場合には、硬化したとしても、エポキシ樹脂本来の接着特性を発現できないことがあり、70重量部より多いと、硬化型粘接着シートの凝集力が低下し、被着体への仮固定が困難となり、作業性の向上を望めないことがある。

【0037】また、ビニルエーテル系化合物の配合割合が1重量部未満では、エポキシ基を有する化合物のみで実質的に硬化しているのと変わらなくなり、30重量部を超えると、光硬化による硬化物の強度が低くなり、十分な接着強度が発現できなくなることがある。

【0038】光カチオン重合開始剤の配合割合が0.01重量部未満の場合には、光硬化させたとしても、カチオン重合種の濃度が低くなり、硬化速度を適正な大きさにすることができないことがあり、30重量部より多いと、硬化型粘接着シート表面で硬化が速やかに進行し、ビニルエーテル系化合物を組成として含んでいたとしても、硬化型粘接着シートの貼り合わせ表面の被着体に対する密着性が低下することがある。従って、最終的な接着硬化物の機械的強度は十分であったとしても、接着強度が十分なものとならないことがある。上記好ましい配合割合において、光カチオン重合開始剤のより好ましい配合割合は、0.05～5重量部、さらに好ましくは0.1～3重量部である。

【0039】また、上記アクリル系ポリマーについては、エポキシ基を有する化合物30～70重量部、ビニルエーテル系化合物1～30重量部及び光カチオン重合開始剤0.01～10重量部に対し、30～70重量部の割合で配合することが好ましい。アクリル系ポリマーの配合割合が30重量部未満では、硬化型粘接着シートの凝集力が低下し、被着体に対する仮固定が不可能となり、作業性の向上を望めないことがあり、70重量部より多いと、エポキシ樹脂本来の接着性が期待できなくなることがある。

【0040】他の添加物

なお、本発明に係る硬化型粘接着シートでは、本発明の

目的を阻害しない範囲で、必要に応じて、耐熱性や高温における凝集力を向上させるために、多官能アクリレート系モノマーや多官能ビニル系モノマーなどの架橋性モノマーの1種または2種以上が含有されていてもよい。

【0041】上記架橋性モノマーとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。なお、本明細書でいう「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート」もしくは「メタクリレート」を意味する。

【0042】また、本発明に係る硬化型粘接着シートでは、上記粘着性ポリマー、エポキシ基を有する化合物、上記ビニルエーテル系化合物及び光カチオン重合開始剤の他に、本発明の目的を阻害しない範囲で、公知の粘着付与樹脂や増量剤などを適宜配合してもよい。

【0043】例えば、本発明の硬化型粘接着シートの粘着性を向上させる目的で、ロジン系樹脂、変性ロジン系樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、C5系またはC9系の石油樹脂、クロマン樹脂等の粘着付与樹脂を添加してもよい。特に、被着体がポリオレフィン類の場合には、強い接着力を発現させることができるという点で、ロジン系樹脂及び石油樹脂が好ましい。

【0044】また、塗工性を向上させる目的で、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム等の増粘剤、コロイダルシリカ、ポリビニルピロリドン等のチキソトロップ剤、炭酸カルシウム、酸化チタン、クレイ等の増量剤等を添加してもよい。

【0045】さらに、粘接着シートとした場合に高強度の剪断接着力を付与する目的で、ガラスパルーン、アルミナパルーン、セラミックパルーン等の無機中空体；ナイロンビーズ、アクリルビーズ、シリコンビーズ等の有機球状体；塩化ビニリデンパルーン、アクリルパルーン等の有機中空体；ガラス、ポリエステル、レーヨン、ナイロン、セルロース等の単繊維等を添加してもよい。

【0046】上記ガラス繊維を配合する場合、繊維状のチップを組成物中に添加することが可能であるが、ガラス織布に上記光重合性組成物などを含浸して重合することにより、非常に高強度の剪断接着力を得ることができ

る。

【0047】硬化型粘接着シートの製造

本発明に係る硬化型粘接着シートの製造方法については、特に限定されず、溶剤コーティング、押出塗工、カレンダー法、UV重合法などが好ましく用いられる。

【0048】溶剤コーティング法は、粘着性ポリマー、エポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル系化合物及び光カチオン重合開始剤を有機溶媒に溶解し、基材上に塗布し、乾燥することによってシート成形する方法である。また、押出塗工法やカレンダー法は、ホットメルト

性のある重量平均分子量数万～50万程度の粘着性ポリマーと、エポキシ基を有する化合物と、ビニルエーテル系化合物と、光カチオン重合開始剤とを含む組成物を加熱溶融し、基材上に溶融塗布装置を用いて塗布する方法である。

【0049】本発明に係る硬化型粘接着シートの製造方法の好ましい実施態様として、上記UV重合法を用いた例を説明する。この好ましい実施態様では、(メタ)アクリレートモノマー、感光性オニウム塩化合物とは異なる波長領域で感光する光ラジカル重合開始剤、エポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル系化合物及び感光性オニウム塩化合物からなる光重合性組成物が用いられる。この光重合性組成物を、適当なシート基材に塗布し、光ラジカル重合開始剤のみを感光させ、ラジカル重合のみを起こさせてシートにおいて粘着性ポリマーとしてのアクリル系ポリマーを形成し、硬化型粘接着シートを得ることができる。上記光重合性組成物を用いた製造方法では、光の照射により粘着性ポリマーとしてのアクリル系ポリマーを重合し得る。

【0050】上記好ましい実施態様では、より好ましくは、感光性オニウム塩化合物が360nm以上の波長領域の光でほとんど感光せず、光ラジカル重合開始剤が360nm以上、800nm未満の波長領域の光で感光するように、感光性オニウム塩化合物及び光ラジカル重合開始剤が選択され、それによって、360nm～800nmの波長領域の光を照射することにより硬化型粘接着シートを得ることができる。

【0051】製造に際して照射する光の波長が800nm以上の場合、輻射熱による熱が硬化型粘接着シートの性能を劣化させるので、熱線カットフィルタなどの設備を要したり、その他の除熱設備が必要となる。これに対して、上記のように、800nm未満の波長領域の光で活性化される光ラジカル重合開始剤を用いた場合には、このような設備を用意する必要はない。

【0052】また、360nm未満の光を照射すると、感光性オニウム塩化合物が活性化するため、本発明に係る硬化型粘接着シートを得ることができなくなる。従って、上記のように、好ましくは、360nm以上、800nm未満の波長領域で感光する光ラジカル重合開始剤が用いられる。

【0053】上記のように、感光性オニウム塩化合物と光ラジカル重合開始剤の感光波長の境界を360nmとすることにより、光源ランプの発光スペクトルパターンに応じて各種光源を使い分けることにより、容易に、360nm以上の波長領域の光と、360nm未満の波長領域の光とを使い分けることができる。

【0054】なお、エポキシ基を開環させる反応を誘発するには、上記光ラジカル重合の場合よりも大きなエネルギーを必要とする。従って、より好ましくは、上記光ラジカル重合に際しては、360nm以上の波長領域の光を照射して光ラジカル重合を行い、光カチオン重合を開始させてエポキシ基の開環反応を誘発する場合には、360nm未満の波長の光を用いることが望ましい。

【0055】360nm以上の波長領域の光により活性化される上記光ラジカル重合開始剤としては、360nm以上の波長の光により活性化されるものでなくてはならず、また、360nm未満の光で光カチオン重合開始剤へのエネルギー移動を起こさない化合物が好ましい。このような光ラジカル重合開始剤の好ましい例として

は、例えば、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、 α -ヒドロキシ- α , α' -ジメチルアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなどのアセトフェノン誘導体化合物；ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル系化合物；ベンジルジメチルケタールなどのケタール誘導体化合物；ハロゲン化ケトン；アシルフォスフィンオキシド；アシルフォスフォナー

ト；ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシドなどを挙げることができる。

【0056】上記光重合開始剤の例の中でも、特に、360nmを超える波長領域の光に対する吸光係数が高いアシルフォスフィンオキシド、アシルフォスフォナー

ト、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシドが好ましい。

【0057】上記光ラジカル重合において光照射に用いるランプとしては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、

高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプなどを用いることができる。

【0058】粘接着部材

本発明に係る硬化型粘接着シートは、被着体に接合部材を貼り合わせるに際し、その間に介在させるために、そのままの形態で両面粘着テープのように用いられるものであってもよく、あるいは基材の少なくとも一面に粘着剤層として形成されて基材付きの粘接着部材として構成されているものであってもよい。

【0059】上記基材としては、レーヨン系もしくはセ

ルロース系などの各種不織布、ポリエチレン、ポリエステル、セロハン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイミドなどの各種合成樹脂よりなるフィルムもしくはシート、発泡ポリエチレン、発泡ウレタン、ネオプレン発泡体、発泡塩化ビニル、発泡ポリスチレンなどの各種発泡体、ポリスチレン、ABS、アクリル、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの各種合成樹脂よりなる樹脂板、鋼、ステンレス、銅、アルミニウムなどの各種金属からなるシートもしくは板、ガラス、木材、紙、布、タイル、石膏ボード、軽カル板などを用いることができ、特に限定されるものではない。また、基材の形状についても、シート状や板状などの薄いものに限られず、角柱状、棒状、球状、非球面表面を有する形状など任意である。

【0060】部材の接合方法

請求項3に記載の発明に係る部材の接合方法では、上述した請求項1または2に記載の硬化型粘接着シートを介して被着体に接合部材を貼り合わせる際に、すなわち貼り合わせの前に、または貼り合わせ後に光を照射して、硬化型粘接着シートを硬化させることを特徴とする。この場合、好ましくは、「貼り合わせる前」とは、貼り合わせる前であって、光の照射によりエポキシ基を有する樹脂の硬化が完了する前をいうものとする。活性化エネルギーの付与により、エポキシ基を有する化合物の硬化が完了すると、硬化型粘接着シートが硬くなりすぎ、十分な初期粘着力を得られないことがある。

【0061】なお、接合部材を被着体に接合するに先立ち、光を照射し、硬化型粘接着シートの硬化を進行させた場合には、接合部材や被着体に光が照射されないため、接合部材や被着体の光による劣化を防止することができる。従って、光の照射により劣化が生じ易い被着体や接合部材を接合する際には、上記のように予め硬化型粘接着シートに光を照射することが望ましい。また、被着体または接合部材の一方が光により劣化し易く、他方は光により劣化し難い場合には、該他方の部材側に硬化型粘接着シートを貼り合わせて光を照射して、しかる後上記一方の部材に貼り合わせてもよい。

【0062】硬化に際して照射される光の波長については、光カチオン重合開始剤として上記感光性オニウム塩化合物を用いた場合には、300nm以上の波長領域の光であって、強度が $1\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 100\text{mW}/\text{cm}^2$ 未満の光を用いることが好ましい。波長が300nm未満では、感光性オニウム塩化合物を活性化するのに十分なエネルギーを得ることができるが、光の透過力があまりなく、粘着性表面のみが硬化し、硬化型粘接着シートの貼り合わせ表面の被着体に対する密着性が低下することがある。また、硬化型粘接着シートの内部が未硬化のまま残存することもある。

【0063】300nm以上の波長領域の光の強度が、 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ 未満の場合には、感光性オニウム塩化合

物を活性化するにはエネルギーが十分でなく、わずかなオニウム塩化合物のみが感光することになり、硬化速度が非常に遅くなる。従って、好ましくは、300nm以上、より好ましくは300nm以上、800nm未満、さらに好ましくは300nm以上、400nm未満の波長領域の光が用いられる。

【0064】また、上記硬化に際して照射される光の強度が $100\text{mW}/\text{cm}^2$ を超えると、光による輻射熱が無視できなくなり、熱による硬化反応が促進され、光照射直後に接合部材を貼り合わせないと、すぐに表面硬化が生じる。すなわち、硬化型粘接着シートの被着体に対する密着性がほとんど見られなくなることがある。

【0065】作用

請求項1に記載の発明に係る硬化型粘接着シートでは、粘着性ポリマーにより常態では粘着性を有するため、被着体に密着させることができる。また、エポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル系化合物及び光カチオン重合開始剤が含有されているため、光の照射によりエポキシ基が開環重合し、硬化が進行し、強固な接着硬化物を与える。加えて、上記ビニルエーテル系化合物は、エポキシ基を有する化合物のカチオン重合反応よりも優先的に光カチオン重合反応を起こすので、エポキシ基を有する化合物の重合開始を遅延させるように作用する。しかも、ビニルエーテル系化合物の重合体の弾性率は、エポキシ基を有する化合物の重合体よりも弾性率がかなり低いいため、光照射後初期においては、十分な粘着性を有することになる。従って、硬化型粘接着シートの被着体に対する密着性を高め得ると共に、光照射後から貼付までの時間、すなわち可使時間を延長することができる。

【0066】請求項2に記載の発明では、上記粘着性ポリマーがアクリル系ポリマーであるため、常態における初期粘着力に優れており、かつ粘着物性の制御が容易であり、上記光カチオン重合開始剤が感光性オニウム塩化合物であるため、熱に対して安定であり、光照射前の硬化型粘接着シートの貯蔵安定性を高めることができ、かつ成長末端の構造が常温で反応するほど活性に富むため光照射後及び貼り合わせ後の硬化反応が常温で確実に進行し得る。

【0067】請求項3に記載の発明に係る部材の接合方法では、請求項1または2に記載の発明に係る硬化型粘接着シートを介して接合部材同士を貼り合わせるにあたり、硬化型粘接着シートに光を照射して接合することを特徴とするが、該硬化型粘接着シートが常態では十分な初期粘着力及び凝集力を有するため接合部材に確実に密着されると共に、光の照射により硬化反応が確実に進行するため、双方の接合部材を強固に接着することができる。

【0068】

【実施例】以下、本発明の非限定的な実施例を挙げることにより、本発明を明らかにする。なお、以下におい

て、部は特に断らない限り、重量部を意味する。

【0069】（実施例1）2Lセパブルフラスコ内で、グリシジルメタクリレート30部、エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名：エピコート828）90部、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル（ISP社製）10部、光ラジカル重合開始剤としてビス（2，6-ジメトキシベンゾイル）-2，4，4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド（チバガイギー社製、商品名：イルガキュア1700）0.1部及び光カチオン重合開始剤（旭電化工業社製、商品名：オプトマーSP-170）0.5部を均一になるまで攪拌混合した後、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることにより溶存酸素を除去し、光重合性組成物を得た。

【0070】上記光重合性組成物を、表面が離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルムに、厚み0.3mmとなるように塗工し、光重合性組成物の塗工膜に対し、別の表面が離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルムを被覆した。このようにして、光重合性組成物からなる塗工膜が一对のポリエチレンテレフタレートフィルムで挟持されている積層体を得た。

【0071】上記積層体に、400nmに最大発光波長を有する蛍光灯を用いて、360nm以下の波長領域の光を実質的に含まない近紫外線を、光強度が1mW/cm²となるようにして、10分間照射し、硬化型粘着シートを得た。

【0072】（実施例2～6及び比較例1，2）硬化型粘着シートを得るのに用いた光重合性組成物の組成 *

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
エポキシ基を有する化合物 〔重量部〕	エポキシ樹脂1	90	80	65	60	65	60	100	70
	エポキシ樹脂2			30	30	30	30		30
カチオン重合性基を有する化合物 〔重量部〕	シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル	10	20	5	10				
	トリエチレングリコールメチルビニルエーテル					5	10		
感光性オニウム塩化合物 〔重量部〕	SP-170	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
アクリル系モノマー 〔重量部〕	グリシジルメタクリレート	30	30	30	30	30	30	30	30
SUS 剪断接着力 〔kgf/cm ² 〕	光照射直後	15.7	15.9	24.3	17.4	21	12	11.6	30.4
	光照射10分後	16.5	12.6	25.8	16.9	19.5	11.6	11.8	29
	光照射30分後	15.6	11.3	24.6	17.5	20	11.8	8.7	29.2
	光照射60分後	11.3	13.7	24.1	18.4	20.7	12.7	9.1	24.4
	光照射120分後	11.8	10.8	21.2	14.1	21.7	12.8	6.9	24.3

【0076】なお、表1において、エポキシ樹脂1は、油化シェルエポキシ社製、商品名：エピコート828を、エポキシ樹脂2は、新日本理化学社製、商品名：リカレジンBPO-20Eを示し、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルは、ISP社製製品、トリエチレングリコールメチルビニルエーテルは、BASF社製製品である。

*を、下記の表1に示すように変更したことを除いては、実施例1と同様にして硬化型粘着シートを作製した。

【0073】（評価）積層体から片面のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、得られた硬化型粘着シートを25mm×25mmの大きさに切断し、幅25mm×長さ150mm×厚さ2mmのステンレス板（SUS304、以下被着体Aと略す。）上に貼付した。次に、300nm～360nm未満の波長領域で、光強度が30mW/cm²となるような光を60秒間硬化型粘着シートに照射した。表1に示すように、光照射直後または所定時間経過後（光照射後貼付までの時間）、硬化型粘着シートの他面を被覆しているポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、露出された面に被着体Aと同一材料及び同一寸法の被着体Bを貼付し、被着体A，Bが硬化型粘着シートで接合された剪断接着力試験片を得た。上記剪断接着力試験片の剪断接着力を、貼り合わせてから7日間養生した後、JISZ0237に準じて測定した。結果を下記の表1に示す。

【0074】なお、表1における剪断接着力評価において、光照射直後、光照射10分後、光照射30分後、光照射60分後及び光照射120分後とは、光を照射してから被着体Bを貼付するまでの時間であり、何れの場合においても、貼付した後、7日間養生し、養生後に剪断接着力を評価した。

【0075】

【表1】

※エポキシ樹脂1は、ISP社製製品、トリエチレングリコールメチルビニルエーテルは、BASF社製製品である。

【0077】

【発明の効果】以上のように、請求項 1 に記載の発明に係る硬化型粘接着シートによれば、粘着性ポリマー、エポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル系化合物及び光カチオン重合開始剤を含むため、常態では十分な粘着性を有し、光を照射した後は確実に硬化し、強固な接着硬化物を与える。また、ビニルエーテル系化合物の光カチオン重合反応により、エポキシ基を有する化合物の *

* 光カチオン重合反応が遅延されるので、光照射後、貼付に至るまでの時間、すなわち可使時間が比較的長く保たれる。よって、硬化型粘接着シートを用いた接着作業の容易化を図り得る。加えて、光照射後初期においては、ビニルエーテル系化合物の重合体の弾性率が、エポキシ基を有する化合物の重合体の弾性率よりも低いので、十分な粘着性も有する。